

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-273420
(P2003-273420A)

(43) 公開日 平成15年9月26日 (2003.9.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
H 0 1 L 43/08		H 0 1 L 43/08	Z 5 E 0 4 9
G 1 1 C 11/15	1 1 2	G 1 1 C 11/15	1 1 2 5 F 0 8 3
H 0 1 F 10/18		H 0 1 F 10/18	
10/32		10/32	
41/22		41/22	

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-69636(P2002-69636)

(22) 出願日 平成14年3月14日 (2002.3.14)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 大場 和博

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100110434

弁理士 佐藤 勝

Fターム(参考) 5E049 BA06 EB06 JC01

5F083 FZ10 GA27 JA36 JA37 JA38

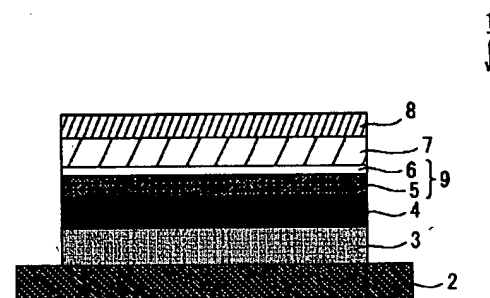
JA39 JA40 MA06 MA19 PR33

(54) 【発明の名称】 トンネル磁気抵抗効果素子及びその製造方法、並びに磁気メモリ装置

(57) 【要約】

【課題】 半導体回路作製プロセス等の熱処理による抵抗変化率の劣化の抑制を可能とする。

【解決手段】 一对の強磁性層5、7の間にトンネルバリア層6を挟んだ強磁性トンネル接合9を有し、上記強磁性層5、7のうち少なくとも一方は、強磁性を示す金属間化合物を含有する。上記金属間化合物は、化学式 $W_i X_j Y_k$ 、又は $W_i X_j Y_k Z_l$ (式中W、X、Y及びZは、Fe、Co、Ni、Cr及びMnからなる第1の群、並びに半金属元素及び3B族から6B族の元素群からなる第2の群から選ばれる元素である。また、式中W、Xのうち一方は第1の群から選ばれ、他方は第2の群から選ばれる。また、式中i、j、k及びlは、整数値又は整数に近い値の簡単な比である。) で表される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対の強磁性層の間にトンネルバリア層を挟んだ強磁性トンネル接合を有するトンネル磁気抵抗効果素子であって、

上記強磁性層のうち少なくとも一方は、強磁性を示す金属間化合物を含有することを特徴とするトンネル磁気抵抗効果素子。

【請求項2】 上記金属間化合物は、Fe、Co、Ni、Cr、Mnから選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1記載のトンネル磁気抵抗効果素子。

【請求項3】 上記金属間化合物は、さらに半金属元素又は3B族から6B族の元素群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有することを特徴とする請求項2記載のトンネル磁気抵抗効果素子。

【請求項4】 上記金属間化合物は、化学式 W_iX_j 、 $W_iX_jY_k$ 、又は $W_iX_jY_kZ_l$ （式中W、X、Y及びZは、Fe、Co、Ni、Cr及びMnからなる第1の群、並びに半金属元素及び3B族から6B族の元素群からなる第2の群から選ばれる元素である。また、式中W、Xのうち一方は第1の群から選ばれ、他方は第2の群から選ばれる。また、式中i、j、k及びlは、整数値又は整数に近い値の簡単な比である。）で表されることを特徴とする請求項1記載のトンネル磁気抵抗効果素子。

【請求項5】 上記金属間化合物は、ホウ化物、ホイスラー合金、アンチモン化合物、カルコゲナイト、MnBi、MnAlの少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載のトンネル磁気抵抗効果素子。

【請求項6】 上記強磁性層のうち少なくとも一方は、上記金属間化合物の単結晶からなる層を少なくとも1層有することを特徴とする請求項1記載のトンネル磁気抵抗効果素子。

【請求項7】 一対の強磁性層の間にトンネルバリア層を挟んだ強磁性トンネル接合を有するトンネル磁気抵抗効果素子と、

上記トンネル磁気抵抗効果素子を厚み方向に挟むワード線及びビット線とを備え、

上記強磁性層のうち少なくとも一方は、強磁性を示す金属間化合物を含有することを特徴とする磁気メモリ装置。

【請求項8】 上記金属間化合物は、Fe、Co、Ni、Cr、Mnから選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項7記載の磁気メモリ装置。

【請求項9】 上記金属間化合物は、さらに半金属元素又は3B族から6B族の元素群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有することを特徴とする請求項8記載の磁気メモリ装置。

【請求項10】 上記金属間化合物は、化学式 W_iX_j 、 $W_iX_jY_k$ 、又は $W_iX_jY_kZ_l$ （式中

W、X、Y及びZは、Fe、Co、Ni、Cr及びMnからなる第1の群、並びに半金属元素及び3B族から6B族の元素群からなる第2の群から選ばれる元素である。また、式中W、Xのうち一方は第1の群から選ばれ、他方は第2の群から選ばれる。また、式中i、j、k及びlは、整数値又は整数に近い値の簡単な比である。）で表されることを特徴とする請求項7記載の磁気メモリ装置。

【請求項11】 上記金属間化合物は、ホウ化物、ホイスラー合金、アンチモン化合物、カルコゲナイト、MnBi、MnAlの少なくとも1種であることを特徴とする請求項7記載の磁気メモリ装置。

【請求項12】 上記強磁性層のうち少なくとも一方は、上記金属間化合物の単結晶からなる層を少なくとも1層有することを特徴とする請求項7記載の磁気メモリ装置。

【請求項13】 一対の強磁性層の間にトンネルバリア層を挟んだ強磁性トンネル接合を有するトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法であって、上記強磁性トンネル接合の成膜中又は成膜後に熱処理を行うことにより、上記強磁性層のうち少なくとも一方に強磁性を示す金属間化合物を形成することを特徴とするトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項14】 上記成膜中の熱処理を100℃以上で行うことを特徴とする請求項13記載のトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法。

【請求項15】 上記成膜後の熱処理を340℃以上で行うことを特徴とする請求項13記載のトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、強磁性トンネル接合を有するトンネル磁気抵抗効果素子、磁気メモリ装置及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】情報通信機器、特に携帯端末等の個人用小型機器の飛躍的な普及に伴い、これを構成するメモリやロジック等の素子には、高集積化、高速化、低電力化等、一層の高性能化が要請されている。特に不揮発性メモリの高密度・大容量化は、可動部分の存在により本質的に小型化が不可能なハードディスクや光ディスクを置き換える技術として、ますます重要度が増している。

【0003】不揮発性メモリとしては、半導体を用いたフラッシュメモリや、強誘電体を用いたFRAM（Ferroelectric Random Access Memory）等が挙げられる。しかしながら、フラッシュメモリは、書き込み速度がμ秒オーダーと遅いという欠点がある。一方、FRAMにおいては、書き換え可能回数が少ないという問題が指摘されている。

【0004】これらの欠点がない不揮発性メモリとして

注目されているのが、例えば「Wang et al., IEEE Trans. Magn. 33 (1997), 4498」に記載されているような、MRAM (Magnetic Random Access Memory) とよばれる磁気メモリ装置である。このMRAMは、構造が単純であるため高集積化が容易であり、また磁気モーメントの回転により記憶を行うために書き換え可能回数が大である。またアクセス時間についても非常に高速であることが予想され、既にナノ秒台で動作可能であることが確認されている。

【0005】このMRAMに用いられる磁気抵抗効果素子、特にトンネル磁気抵抗効果 (Tunnel Magnetoresistance : TMR) 素子は基本的に強磁性層／トンネルバリア層／強磁性層の強磁性トンネル接合で構成される。この素子では、強磁性層間に一定の電流を流した状態で強磁性層間に外部磁場を印加した場合、両磁性層の磁化の相対角度に応じて磁気抵抗効果が現れる。双方の強磁性層の磁化の向きが反平行の場合は抵抗値が最大となり、平行の場合は抵抗値が最小となる。メモリ素子としての機能は外部磁場により反平行と平行の状態を作り出すことによってもたらされる。

【0006】この抵抗の変化率はそれぞれの磁性層のスピン分極率を P_1 、 P_2 とすると、下記の式 (1) で表される。

$$2P_1P_2 / (1 - P_1P_2) \quad \dots \text{式 (1)}$$

【0007】このように、それぞれのスピン分極率が大きいくほど抵抗変化率が大きくなる。強磁性層に用いる材料と、この抵抗変化率の関係についてはこれまでに、Fe、Co、Ni等のFe族の強磁性体元素やそれら3種類のうちの合金についての報告がなされている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、TMR素子の情報読み出しは、トンネルバリア層を挟んだ一方の強磁性層と他方の強磁性層との磁気モーメントが反平行であり抵抗値が高い場合を例えば“1”、その逆に各々の磁気モーメントが平行である場合を“0”としてそれらの状態での一定バイアス電圧での差電流や一定バイアス電流での差電圧により読み出しを行う。従って、抵抗変化率が高いほど有利であり、エラーレートの低いメモリが実現される。

【0009】また、TMR素子には抵抗変化率のバイアス電圧依存性が存在し、バイアス電圧が上昇するにつれて抵抗変化率が減少していくことが知られている。差電流又は差電圧で読み出しを行う場合に、多くの場合に抵抗変化率がバイアス電圧依存性により半減する電圧 (V_h) で読み出し信号の最大値をとることが知られているので、バイアス依存性も少ない方が読み出しMRAMのエラーの低減において有効である。

【0010】ところで、MRAMは上述したTMR素子の他に、読み出しの際に必要なTMR素子を選択するためのスイッチング素子として半導体回路を備えている。

【0011】このような半導体回路とTMR素子とを同一チップ内に共存させる場合には、半導体回路の作製に400℃程度の加熱を必要とする工程があるので、TMR素子にも同様な温度耐久性が必要とされる。しかしながら、Fe、Co、Ni等のFe族元素の合金等を強磁性層に用いたTMR素子は、およそ300℃以上で抵抗変化率が著しく劣化することが知られており、耐熱性の面で問題を有している。この抵抗変化率の劣化は、TMR素子の構成層の成分が熱により相互拡散し、強磁性層又はトンネルバリア層に望まない不純物が侵入することによると考えられている。

【0012】以上のように、優れた読み出し特性及び半導体回路作製プロセスとの高い親和性を両立するMRAMを実現するためには、TMR素子に高い抵抗変化率と耐熱性とが求められる。

【0013】本発明はこのような従来の問題点を解決するものであり、半導体回路作製プロセス等の熱処理による抵抗変化率の劣化を抑制することが可能なトンネル磁気抵抗効果素子及びその製造方法、並びに磁気メモリ装置を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明に係るトンネル磁気抵抗効果素子は、一対の強磁性層の間にトンネルバリア層を挟んだ強磁性トンネル接合を有する磁気抵抗効果素子であって、上記強磁性層のうち少なくとも一方は、強磁性を示す金属間化合物を含有することを特徴とする。

【0015】また、本発明に係る磁気メモリ装置は、一対の強磁性層の間にトンネルバリア層を挟んだ強磁性トンネル接合を有するトンネル磁気抵抗効果素子と、上記トンネル磁気抵抗効果素子を厚み方向に挟むワード線及びビット線とを備え、上記強磁性層のうち少なくとも一方は、強磁性を示す金属間化合物を含有することを特徴とする。

【0016】強磁性トンネル接合を形成するためには、例えばCr、Mn、Fe、Co、Ni等の3d遷移金属元素を含む強磁性層とトンネルバリア層とが接触している必要がある。

【0017】しかしながらトンネルバリア層は、一般的にその膜厚が6Å～15Åと極めて薄いものであり、且つ強磁性層が含むCr、Mn、Fe、Co、Ni等の3d遷移金属元素の汚染に対して非常に敏感である。したがって、トンネルバリア層が例えば熱拡散等によってこれらの元素で汚染されると、トンネルバリア層中でトンネル伝導電子のスピンが散乱されるため、TMR特性が著しく損なわれるという不都合が生じる。

【0018】これに対して本発明は、3d遷移金属元素を用いた強磁性層に金属間化合物を用いることによって3d遷移金属元素と化合物元素との結合状態に共有結合的成分を含ませる。これにより3d遷移金属元素の熱拡

散を抑制するので、強磁性層の成分がトンネルバリア層を汚染することなく、熱処理が行われても高いTMR特性を維持できる。

【0019】また、本発明に係るトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法は、一対の強磁性層の間にトンネルバリア層を挟んだ強磁性トンネル接合を有するトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法であって、上記強磁性トンネル接合の成膜中又は成膜後に熱処理を行うことにより、上記強磁性層のうち少なくとも一方に強磁性を示す金属間化合物を形成することを特徴とする。

【0020】強磁性トンネル接合の成膜中又は成膜後に熱処理を行うことにより、金属間化合物の相を確実に形成し、熱安定性の高いトンネル磁気抵抗効果素子を得ることができる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明を適用したトンネル磁気抵抗効果素子及びその製造方法、並びに磁気メモリ装置について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0022】本発明のトンネル磁気抵抗効果素子（以下、TMR素子と称する。）1の基本構造は、例えば図1に示すように、基板2上に、下地層3と、反強磁性層4と、強磁性体からなる磁化固定層5と、トンネルバリア層6と、強磁性体からなる自由層7と、トップコート層8とがこの順に積層されて構成される。このTMR素子1は、一対の強磁性層である磁化固定層5と自由層7とでトンネルバリア層6を挟み込むことにより、強磁性トンネル接合9を形成している。

【0023】そして本発明では、強磁性トンネル接合9のうち、強磁性層である磁化固定層5、自由層7の少なくとも一方が、強磁性を示す金属間化合物を含有する。

【0024】ここでいう金属間化合物とは、原子の比率が比較的簡単な整数比で表されるような化合物のことであり、例えば化学式 W_iX_j 、 $W_iX_jY_k$ 、又は $W_iX_jY_kZ_l$ （式中W、X、Y及びZは、Fe、Co、Ni、Cr及びMnからなる第1の群、並びに半金属元素及び3B族から6B族の元素群からなる第2の群から選ばれる元素である。また、式中W、Xのうち一方は第1の群から選ばれ、他方は第2の群から選ばれる。また、式中i、j、k及びlは、整数値又は整数に近い値の簡単な比である。）で表されることができる。

【0025】金属間化合物は、TMR効果を発現させる観点から、3d軌道のスピニアップ状態とスピンドアウン状態とで電子の状態密度が異なる元素であるCr、Mn、Fe、Co、Ni等を含むことが好ましい。

【0026】また、加熱状態での原子の拡散を抑制する観点から、金属間化合物は、先に述べたCr、Mn、Fe、Co、Ni等の元素と共有結合的に結合して金属間化合物を生成することが可能な、半金属元素又は周期律表上で3B族から6B族の元素をさらに含むことが好ましい。このような半金属元素又は周期律表上で3B族か

ら6B族の元素としては、具体的にはB、C、Ge、Al、N、P、As、Sb、Bi、O、S、Se、Te、Po等が挙げられる。

【0027】ところで、強磁性を示す金属間化合物としては、主な磁性発現の原因であるスピニアップとスピンドアウンの数が異なっている金属元素が単体であっても強磁性体である場合と、金属元素単体の場合は強磁性を示さないが化合物で強磁性を示すものとに分けられる。

【0028】例えば前者としては、例えば Co_3B 、 Co_2B 、 Fe_2B 、 FeB 、 $Co_2OAl_3B_6$ 、 $Co_{21}Ge_2B_6$ 等のホウ化物が挙げられる。また、ホウ化物としては、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる元素を主に含んでいれば良く、例えば磁性元素の部分がFe及びCoから構成される $(Co_{1-x}Fe_x)_3B$ 、 $(Co_{1-x}Fe_x)_2B$ 、 $(Co_{1-x}Fe_x)B$ 等であってもよい。

【0029】また、Al、C、Si、Sn、N、P、Sを含む金属間化合物としては、 Fe_3Al 、 Ni_3Al 、 Fe_3Ge 、 Fe_3C 、 Fe_2C 、 Fe_3Si 、 Fe_5Si_3 、 Fe_3Sn_2 、 Fe_4N 、 Fe_8N 、 Fe_3NiN 、 Fe_3PtN 、 Fe_3P 、 $Fe_{2.4}Co_{0.6}P$ 、 $NiCoSb$ 、 $FeCoS_2$ 等が挙げられる。

【0030】また、例えば $Fe_3(C_{1-x}B_x)$ 等のように、遷移金属元素以外の部分においても異なる半金属元素等が混合している金属間化合物であってもよい。

【0031】また、強磁性を示す金属間化合物としては以上に列挙した金属間化合物に限定されず、例えば微量の添加元素を含む等の部分的な変更があってもかまわない。

【0032】後者、すなわち単体では強磁性を示さない金属元素を含む金属間化合物の例としては、Mn、Cr等を含むものが挙げられる。具体的には、ホイスラー合金として知られる Cu_2MnAl 、 Cu_2MnIn 、 Ni_2MnIn 、 Co_2MnSi 、 Cu_2MnSn 、 Ni_2MnSn 、 Co_2MnSn 等が挙げられる。また、MnB、 Mn_5SiB_2 等のホウ化物、MnSb、CoMnSb、PdMnSb等のアンチモン化合物等も可能である。その他にも、MnBi、 Mn_4N 、 $Mn_4(N_{1-x}C_x)$ 、 Mn_3ZnC 、 Co_2Mn_2C 、 $MnAs_{0.5}Sb_{0.5}$ 等が挙げられる。また、Crの金属間化合物として、 $CuCr_2Se_4$ 、 $HgCr_2Se_4$ 、 $CdCr_3Se_4$ 、 Cr_7Te_8 、 Cr_5Te_6 、 Cr_3Te_4 、 Cr_2Te_3 、 $TiCr_2Te_4$ 、 $CuCr_2Te_4$ 等が挙げられる。前者の例と同様に、後者の例の金属間化合物についても、以上に列挙した金属間化合物に限定されず、例えば微量の添加元素を含む等の部分的な変更があってもかまわない。

【0033】これらの金属間化合物のキュリー温度は室温以上であることが好ましく、これにより通常的环境下

で動作可能なTMR素子やMRAMを実現できる。逆に、金属間化合物のキュリー温度が室温未満である場合には、TMR素子やMRAMが室温で動作しないという不都合が生じる。

【0034】強磁性トンネル接合9の磁化固定層5及び自由層7に挟まれるトンネルバリア層6は、磁化固定層5と自由層7との磁氣的結合を切るとともに、トンネル電流を流すための層である。トンネルバリア層6を構成する材料としては、例えばAl、Mg、Si、Li、Ca等の酸化物、窒化物、ハロゲン化物等の絶縁材料を使用できる。

【0035】トンネルバリア層6は、スパッタリング法や蒸着法等によって成膜された金属膜を、酸化又は窒化することにより得ることができる。また、トンネルバリア層6は、有機金属と、酸素ガス、オゾンガス、窒素ガス又はハロゲンガスとを用いるCVD法によって得ることもできる。

【0036】また、図1に示すTMR素子1の、強磁性トンネル接合9を構成する強磁性層以外の構成について以下に説明する。

【0037】反強磁性層4は、強磁性層の一方である磁化固定層5と反強磁性的に結合することにより、書き込みのための電流磁界によっても磁化固定層5の磁化を反転させず、磁化固定層5の磁化の向きを常に一定とするための層である。すなわち、図1に示すTMR素子1においては、他方の強磁性層である自由層7だけを外部磁場等によって磁化反転させる。反強磁性層4を構成する材料としては、Fe、Ni、Pt、Ir、Rh等を含むMn合金、Co酸化物、Ni酸化物等を使用することができる。

【0038】以上のような強磁性を示す金属間化合物は、その結合状態が金属結合的成分と共有結合的成分とを兼ね備えているので、その結果として、電子伝導性と高い結合エネルギーとを兼ね備えることとなる。このうち電子伝導性は、メモリ素子として使用する際に読み出し電流を流すために必要な特性である。一方、共有結合的な高い結合エネルギーは、結晶構造の安定化を図るので、高温でも結晶構造を安定なものとする。すなわち、共有結合的な高い結合エネルギーを有する金属間化合物により強磁性層の熱安定性が向上し、強磁性層を構成する3d遷移金属元素が熱拡散することに起因するトンネルバリア層の汚染を抑制する。

【0039】したがって、本発明のTMR素子1は、例えば300℃を上回るような高温で熱処理を施されたとしても、トンネル伝導電子のスピン散乱要因となる3d遷移金属元素によるトンネルバリア層の汚染が防止され、高いTMR特性を維持することができる。すなわち、本発明のTMR素子1は、例えば磁気メモリ装置等に供されたときの製造プロセス過程で熱処理を施されることも可能である。

【0040】上述のような、強磁性を示す金属間化合物を含有する強磁性層は、真空蒸着法、スパッタ蒸着法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法等の気相成長法や、電解めっき、無電解めっき法等によって作製される。

【0041】ところで、金属間化合物を含有する強磁性層は、その組成によっては室温で作製した場合には金属間化合物組織が成長せずに、非晶質組織又は微結晶組織となる場合がある。

【0042】TMR効果の発現は、強磁性層が非晶質組織であっても直ちに損なわれない場合もあるが、特にMn、Cr等の単体では強磁性を示さない3d遷移金属元素を用いる場合には、十分に金属間化合物組織を成長させて所望の強磁性を得るために、強磁性層の作製後に熱処理を行って原子の再配列を促進する方法、作製時に基板加熱する方法等を採用することが好ましい。強磁性層中に金属化合物相を確実に生成させるといった観点から、成膜中に加熱処理を行う場合、熱処理条件を100℃以上とすることが好ましく、また、成膜後に加熱処理を行う場合、熱処理条件を340℃以上とすることが好ましい。

【0043】また、金属間化合物の組成によっては、強磁性層が金属間化合物の単結晶からなる場合にTMR比や結晶磁気異方性が著しく向上することもあるので、MBE (Molecular Beam Epitaxy) 等の成膜法を用いて金属間化合物の単結晶膜をエピタキシャル成長させることも有効である。

【0044】なお、本発明のTMR素子としては、図1に示すような磁化固定層5及び自由層7のそれぞれが単層から構成される場合に限定されない。例えば図2に示すように、磁化固定層5が、第1の磁化固定層5aと第2の磁化固定層5bとで中間層5cを挟み込んでなる積層フェリ構造とされる場合であっても、本発明の効果をj得ることができる。図2に示すTMR素子10では、第1の磁化固定層5aが反強磁性層4と接しており、これらの層間に働く交換相互作用によって、第1の磁化固定層5aは強い一方向の磁気異方性を持つ。積層フェリ構造の中間層5cに用いられる材料としては、例えばRu、Cu、Cr、Au、Ag等が挙げられる。図2のTMR素子10の他の層については、図1に示すTMR素子1とほぼ同様の構成であるため、図1と同じ符号を付し詳細な説明を省略する。

【0045】また、本発明は、磁化固定層5及び自由層7の少なくとも一方が強磁性を示す金属間化合物のみからなる場合に限定されず、磁化固定層5及び自由層7の少なくとも一方が強磁性を示す金属間化合物を部分的に含有する場合であってもかまわない。例えば、磁化固定層5及び自由層7の少なくとも一方において非晶質組織中に強磁性を示す金属間化合物が部分的に析出している場合も、本発明の範囲内に含めることとする。

【0046】さらに、本発明のTMR素子は、図1及び図2に示す層構成に限定されず、公知の様々な層構成をとりうることは勿論である。

【0047】上述のようなTMR素子は、例えばMRAM等の磁気メモリ装置に用いられて好適である。以下、本発明のTMR素子を用いたMRAMについて、図3及び図4を参照しながら説明する。

【0048】本発明のTMR素子を有するクロスポイント型のMRAMアレイを、図3に示す。図3に示すMRAMアレイは、複数のワード線WLと、これらワード線WLと直交する複数のビット線BLとを有し、ワード線WLとビット線BLとの交点に本発明のTMR素子1が配置されてなるメモリセル11とを有する。すなわち、図3に示すMRAMアレイでは、 3×3 のメモリセル11がマトリクス状に配列される。勿論、MRAMアレイに用いられるTMR素子としては、図1に示すTMR素子1に限定されず、積層フェリ構造を有する図2に示すTMR素子10等、強磁性トンネル接合の強磁性層のうち少なくとも一方が強磁性を示す金属間化合物を含んでいるのであればいかなる構成であってもかまわない。

【0049】各メモリセル11は、図4に示すように、例えばシリコン基板12上に、ゲート電極13、ソース領域14及びドレイン領域15からなるトランジスタ16を有する。ゲート電極13は、読み出し用のワード線WL1を構成している。ゲート電極13上には、絶縁層を介して書き込み用のワード線WL2が形成されている。トランジスタ16のドレイン領域15にはコンタクトメタル17が接続され、さらにコンタクトメタル17には下地層18が接続されている。この下地層18上の書き込み用のワード線WL2の上方に対応する位置に、本発明のTMR素子1が形成されている。このTMR素子1上に、ワード線WL1及びWL2と直交するビット線BLが形成されている。

【0050】本発明を適用したMRAMは、先に述べたように耐熱性の高いTMR素子を有するので、熱処理工程を経ても高い信号強度を維持し、エラーレートの増大が抑えられて、優れた読み出し特性を実現することができる。また、例えば 300°C 以上の熱処理を含む既存のCMOSプロセスとの親和性が向上し、実用性を大幅に向上させることができる。

【0051】なお、本発明のTMR素子は、先に述べた磁気メモリ装置のみならず、磁気ヘッド、集積回路チップ、さらにはパソコン、携帯端末、携帯電話をはじめとする各種電子機器、電気機器等に適用することが可能である。

【0052】

【実施例】以下、本発明を適用した具体的な実施例について、実験結果に基づいて説明する。なお、図2及び図3を用いて説明したように、MRAMにはTMR素子以外にスイッチング用のトランジスタ等が存在するが、本

実施例ではTMR特性を調べるために図5及び図6に示すような強磁性トンネル接合のみを形成したウェハにより検討を行った。

【0053】＜実施例1＞図5及び図6に示すように、本実施例で用いる特性評価用素子 (Test Element Group: TEG) は、基板21上に、ワード線WLとビット線BLとが直交して配され、これらワード線WLとビット線BLとの交差する部分に磁気抵抗効果素子22が形成されている。ここで形成される磁気抵抗効果素子22は、短軸 $0.5\mu\text{m}$ ×長軸 $1.0\mu\text{m}$ の楕円形状を呈する。また、ワード線WL及びビット線BLの両端には、それぞれ端子パッド23、24が形成されている。また、ワード線WLとビット線BLとは、 Al_2O_3 からなる絶縁膜25によって電氣的に絶縁される。

【0054】このようなTEGは、以下のようにして作製される。まず、基板21上にワード線材料を成膜し、フォトリソグラフィによってマスクした後にワード線以外の部分を Ar プラズマにより選択的にエッチングを行い、ワード線を形成した。このとき、ワード線以外の領域は、基板の深さ 5nm までエッチングされた。

【0055】次に、ワード線WL上に下記の層構成からなる強磁性トンネル接合、つまりTMR素子を、公知のリソグラフィ法及びエッチングにより作製した。括弧内は膜厚を示す。

【0056】 $\text{Ta} (3\text{nm}) / \text{Cu} (100\text{nm}) / \text{PtMn} (20\text{nm}) / \text{CoFe} (2\text{nm}) / \text{Ru} (0.8\text{nm}) / \text{Co}_3\text{B} (3\text{nm}) / \text{Al} (1\text{nm}) - \text{O}_x / \text{Co}_3\text{B} (3\text{nm}) / \text{Ta} (5\text{nm})$

【0057】上記の膜構成のうち、 $\text{Al}-\text{O}_x$ からなるトンネルバリア層は、まず金属Al膜をDCスパッタ法により 1nm 堆積させ、その後、酸素/アルゴンの流量比を $1:1$ とし、チャンバガス圧を 0.1mTorr とし、プラズマ電力値を 500W とした条件で金属Al膜をプラズマ酸化することにより形成された。

【0058】また、 $\text{Al}-\text{O}_x$ からなるトンネルバリア層以外は、合金ターゲットを用いたマグネトロンスパッタ法を用いて成膜した。このうち磁化固定層及び自由層を作製する際には、約 1kOe (エルステッド)の磁場を印加しながら成膜を行った。また、 CoFe からなる層の組成は、 $\text{Co}90\text{at}\% - \text{Fe}10\text{at}\%$ とした。

【0059】また、金属間化合物である Co_3B からなる、磁化固定層のうちトンネルバリア層に接する強磁性層 (以下、参照層と称する。) 及び自由層を作製する際には、 $\text{Co}67\text{at}\% - \text{B}33\text{at}\%$ の合金ターゲットを用いたスパッタリングを行った。成膜後、 270°C ～ 450°C の温度範囲条件で、磁場印加熱処理を行った。この磁場印加熱処理は、原子の再配列による反強磁性層であるPtMn層の規則化及び磁化の固定、強磁性層に対する磁気異方性の付加、並びに自由層及び参照層において金属間化合物を生じせしめるための処理である。

【0060】上記のような強磁性トンネル接合の作製後、 Al_2O_3 をスパッタすることにより厚さ100nm程度の絶縁層25を成膜し、さらにフォトリソグラフィによりビット線BL及び端子パッド24を形成することで、図5及び図6に示すTEGを得た。

【0061】＜実施例2＞強磁性トンネル接合の層構成を下記のとおりにしたこと以外は、実施例1と同様にしてTEGを得た。すなわち、実施例2では自由層に Co_3B を用いている。なお、 CoFe からなる磁化固定層及び参照層の組成は、 $\text{Co}90\text{at}\% - \text{Fe}10\text{at}\%$ である。

【0062】 $\text{Ta} (3\text{nm}) / \text{Cu} (100\text{nm}) / \text{PtMn} (20\text{nm}) / \text{CoFe} (2\text{nm}) / \text{Ru} (0.8\text{nm}) / \text{CoFe} (3\text{nm}) / \text{Al} (1\text{nm}) - \text{O}_x / \text{Co}_3\text{B} (3\text{nm}) / \text{Ta} (5\text{nm})$

【0063】＜実施例3＞強磁性トンネル接合の層構成を下記のとおりにしたこと以外は、実施例1と同様にしてTEGを得た。すなわち、実施例3では参照層及び自由層に Fe_3Si を用いている。なお、 CoFe からなる磁化固定層の組成は、 $\text{Co}90\text{at}\% - \text{Fe}10\text{at}\%$ である。

【0064】 $\text{Ta} (3\text{nm}) / \text{Cu} (100\text{nm}) / \text{PtMn} (20\text{nm}) / \text{CoFe} (2\text{nm}) / \text{Ru} (0.8\text{nm}) / \text{Fe}_3\text{Si} (3\text{nm}) / \text{Al} (1\text{nm}) - \text{O}_x / \text{Fe}_3\text{Si} (3\text{nm}) / \text{Ta} (5\text{nm})$

【0065】＜実施例4＞強磁性トンネル接合の層構成を下記のとおりにしたこと以外は、実施例1と同様にしてTEGを得た。すなわち、実施例4では自由層に Fe_3Si を用いている。なお、 CoFe からなる磁化固定層及び参照層の組成は、 $\text{Co}90\text{at}\% - \text{Fe}10\text{at}\%$ である。

【0066】 $\text{Ta} (3\text{nm}) / \text{Cu} (100\text{nm}) / \text{PtMn} (20\text{nm}) / \text{CoFe} (2\text{nm}) / \text{Ru} (0.8\text{nm}) / \text{CoFe} (3\text{nm}) / \text{Al} (1\text{nm}) - \text{O}_x / \text{Fe}_3\text{Si} (3\text{nm}) / \text{Ta} (5\text{nm})$

【0067】＜実施例5＞強磁性トンネル接合の層構成を下記のとおりにしたこと以外は、実施例1と同様にしてTEGを得た。すなわち、実施例5では参照層及び自由層に MnSb を用いている。なお、 CoFe からなる磁化固定層の組成は、 $\text{Co}90\text{at}\% - \text{Fe}10\text{at}\%$ である。

【0068】 $\text{Ta} (3\text{nm}) / \text{Cu} (100\text{nm}) / \text{PtMn} (20\text{nm}) / \text{CoFe} (2\text{nm}) / \text{Ru} (0.8\text{nm}) / \text{MnSb} (5\text{nm}) / \text{Al} (1\text{nm}) - \text{O}_x / \text{MnSb} (5\text{nm}) / \text{Ta} (5\text{nm})$

【0069】＜実施例6＞強磁性トンネル接合の層構成を下記のとおりにしたこと以外は、実施例1と同様にしてTEGを得た。すなわち、実施例6では参照層及び自由層に PdMnSb を用いている。なお、 CoFe からなる磁化固定層の組成は、 $\text{Co}90\text{at}\% - \text{Fe}10\text{at}\%$

t%である。

【0070】 $\text{Ta} (3\text{nm}) / \text{Cu} (100\text{nm}) / \text{PtMn} (20\text{nm}) / \text{CoFe} (2\text{nm}) / \text{Ru} (0.8\text{nm}) / \text{PdMnSb} (5\text{nm}) / \text{Al} (1\text{nm}) - \text{O}_x / \text{PdMnSb} (3\text{nm}) / \text{Ta} (5\text{nm})$

【0071】＜実施例7＞強磁性トンネル接合の層構成を下記のとおりにしたこと以外は、実施例1と同様にしてTEGを得た。すなわち、実施例7では参照層及び自由層に Co_2MnSi を用いている。なお、 CoFe からなる磁化固定層の組成は、 $\text{Co}90\text{at}\% - \text{Fe}10\text{at}\%$ である。

【0072】 $\text{Ta} (3\text{nm}) / \text{Cu} (100\text{nm}) / \text{PtMn} (20\text{nm}) / \text{CoFe} (2\text{nm}) / \text{Ru} (0.8\text{nm}) / \text{Co}_2\text{MnSi} (5\text{nm}) / \text{Al} (1\text{nm}) - \text{O}_x / \text{Co}_2\text{MnSi} (5\text{nm}) / \text{Ta} (5\text{nm})$

【0073】＜比較例＞強磁性トンネル接合の層構成を下記のとおりにしたこと以外は、実施例1と同様にしてTEGを得た。なお、 CoFe からなる磁化固定層の組成は、 $\text{Co}90\text{at}\% - \text{Fe}10\text{at}\%$ である。

【0074】 $\text{Ta} (3\text{nm}) / \text{Cu} (100\text{nm}) / \text{PtMn} (20\text{nm}) / \text{CoFe} (2\text{nm}) / \text{Ru} (0.8\text{nm}) / \text{CoFe} (2\text{nm}) / \text{Al} (1\text{nm}) - \text{O}_x / \text{CoFe} (2\text{nm}) / \text{Ta} (5\text{nm})$

【0075】以上のように作製された実施例1～実施例7及び比較例のTEGについて、下記のようにして熱処理温度とTMR比との関係及び金属間化合物の同定を行った。

【0076】通常のMRAM等の磁気メモリ装置では、電流磁界によって磁気抵抗効果素子を磁化反転させて情報を書き込むが、本実施例では、外部磁界によって磁気抵抗効果素子を磁化反転させて、TMR比を測定した。

【0077】このとき、磁気抵抗効果素子の自由層を磁化反転させるための外部磁界を、自由層の磁化容易軸に対して平行となるように印加した。測定のための外部磁界の大きさは、500Oeとした。そして、自由層の磁化容易軸の一方から見て、-500Oeから+500Oeまで掃引すると同時に、ワード線WLの端子パッド23とビット線BLの端子パッド24とにかかるバイアス電圧が100mVとなるように調節して、強磁性トンネル接合にトンネル電流を流した。このときの、各外部磁界に対する抵抗値を測定した。

【0078】TMR比は、磁化固定層と自由層との磁化が反平行の状態であって抵抗が高い状態での抵抗値と、磁化固定層と自由層との磁化が平行の状態であって抵抗が低い状態での抵抗値との比をとることによって示される。

【0079】また、各実施例の参照層及び／又は自由層の微細構造の観察は、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope :TEM) 及びX線回折により行った。なお、上記のような強磁性トンネル接合を構成する

ような膜厚はX線が透過してしまい、回折図形を得るためには不十分であるので、X線回折により金属間化合物相を同定する際には、同条件にて成膜した膜厚500nmの単層膜を別途用意し、測定に供した。

【0080】最初に、参照層及び／又は自由層に強磁性金属元素と半金属元素との金属間化合物を用いた場合、すなわち実施例1～実施例4の結果について説明する。実施例1及び実施例2で用いた Co_3B からなる膜厚500nmの単層膜を熱処理後、X線回折により相の同定を行った結果、 Co_3B の金属間化合物の相が得られていることを確認した。

【0081】また、実施例1、実施例2及び比較例の熱処理温度とTMR比との関係を、図7に示す。参照層及び自由層に Co_3B の金属間化合物を用いた実施例1では、熱処理温度が高温である場合にも高いTMR比を維持しており、最も高い耐熱性を示した。また、自由層のみに Co_3B を用いる実施例2も、自由層及び参照層に CoFe を用いる比較例に比べて高い耐熱性を示した。このような耐熱性の向上の原因は明確ではないが、 $\text{Co}-\text{B}$ の結合エネルギーが $\text{Co}-\text{Co}$ や $\text{Co}-\text{Fe}$ の金属結合の結合エネルギーよりも高いためであると考えられる。

【0082】次に、実施例3及び実施例4の評価結果について説明する。実施例3及び実施例4で用いた Fe_3Si からなる膜厚500nmの単層膜を熱処理後、X線回折により相の同定を行った結果、 Fe_3Si の金属間化合物の相が得られていることを確認した。

【0083】また、実施例3、実施例4及び比較例の熱処理温度とTMR比との関係を、図8に示す。参照層及び自由層に Fe_3Si の金属間化合物を用いた実施例3では、熱処理温度が高温である場合にも高いTMR比を維持しており、最も高い耐熱性を示した。また、自由層のみに Fe_3Si を用いる実施例4も、自由層及び参照層に CoFe を用いる比較例に比べて高い耐熱性を示した。このような耐熱性の向上の原因は明確ではないが、 Co_3B の場合と同様に、 $\text{Fe}-\text{Si}$ の結合エネルギーが $\text{Co}-\text{Co}$ や $\text{Co}-\text{Fe}$ の金属結合の結合エネルギーよりも高いためであると考えられる。

【0084】以上の実施例1～実施例4から、強磁性金属元素と半金属元素との金属間化合物を強磁性トンネル接合の強磁性層のいずれか一方に用いることにより、耐熱性の向上効果を得られることがわかった。

【0085】なお、以上の結果から、金属間化合物の強磁性金属としてFe及びCoのみならずNiを用いた系であっても、このような耐熱性の向上効果を得られることは容易に予想される。また、金属間化合物の半金属成分として実施例1～実施例4ではB及びSiを用いたが、これら以外に $\text{Co}-\text{Fe}$ 系や $\text{Fe}-\text{Si}$ 系と同様に金属間化合物を生成する元素を用いた系であってもこのような耐熱性の向上効果を得られることは容易に予想さ

れる。

【0086】さらに、参照層及び／又は自由層に単体では強磁性を示さない金属元素を含む金属間化合物を用いた場合、すなわち実施例5～実施例7の結果について説明する。

【0087】実施例5で用いた MnSb からなる膜厚500nmの単層膜を340℃以上にて熱処理後、X線回折により相の同定を行った結果、 MnSb の金属間化合物の相が得られていることを確認した。同様にして、実施例6で用いた PdMnSb からなる膜厚500nmの単層膜を340℃以上にて熱処理後、X線回折により相の同定を行った結果、 PdMnSb の金属間化合物の相が得られていることを確認した。また、実施例7で用いた Co_2MnSi からなる膜厚500nmの単層膜を340℃以上にて熱処理後、X線回折により相の同定を行った結果、 Co_2MnSi の金属間化合物の相が得られていることを確認した。

【0088】また、実施例5～実施例7及び比較例の熱処理温度とTMR比との関係を、図9に示す。参照層及び自由層に MnSb 、 PdMnSb 、 Co_2MnSi をそれぞれ用いた実施例5～実施例7は、熱処理温度が高温である場合にも高いTMR比を維持しており、いずれも高い耐熱性を示した。このような耐熱性の向上の原因は明確ではないが、 Co_3B 及び Fe_3Si の場合と同様に、 $\text{Mn}-\text{Sb}$ 、 $\text{Co}-\text{Si}$ 等の共有結合的な結合エネルギーが $\text{Co}-\text{Co}$ や $\text{Co}-\text{Fe}$ の金属結合の結合エネルギーよりも高いためであると考えられる。

【0089】以上の実施例5～実施例7から、単体で強磁性を示す金属元素を含む金属間化合物だけでなく、単体では強磁性を示さない化合物を形成して初めて強磁性を示す金属間化合物でも、実施例1～実施例4と同様に耐熱性の向上効果を得られることがわかった。

【0090】なお、以上の結果から、MnのみならずCrを用いた金属間化合物であっても、このような耐熱性の向上効果を得られることは容易に予想される。また、金属間化合物の半金属成分としても、実施例5～実施例7で用いた元素に限定されず、これら以外であってもこのような耐熱性の向上効果を得られることは容易に予想される。

【0091】

【発明の効果】以上の説明のように、本発明によれば例えば300℃以上の高温の熱処理によってもTMR特性の劣化を抑制しうる、優れた耐熱性を実現するトンネル磁気抵抗効果素子を提供することができる。

【0092】また、このような高い耐熱性を有するトンネル磁気抵抗効果素子を用いることにより、製造プロセスに熱処理工程を含む場合でも、エラーレートの増大を抑えて優れた読み出し特性を維持することが可能な磁気メモリ装置を実現できる。すなわち、本発明に係る磁気メモリ装置は、優れた読み出し特性を維持しつつ、CM

OSプロセスとの親和性の大幅な向上を図ることができる。

【0093】また、本発明のトンネル磁気抵抗効果素子の製造方法によれば、金属間化合物の相を強磁性層の少なくとも一方に確実に形成し、熱安定性の高いトンネル磁気抵抗効果素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用したTMR素子の一例を示す要部概略断面図である。

【図2】本発明を適用したTMR素子の他の例であって、積層フェリ構造を有するTMR素子を示す要部概略断面図である。

【図3】本発明のTMR素子をメモリセルとして有する、クロスポイント型MRAMアレイの要部概略斜視図である。

【図4】図3に示すメモリセルの拡大断面図である。

【図5】TMR素子評価用のTEGの平面図である。

【図6】図5中A-A線の断面図である。

【図7】金属間化合物として Co_3B を含有するTMR

素子の、TMR比の熱処理温度依存性を説明するための特性図である。

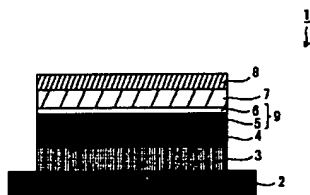
【図8】金属間化合物として Fe_3Si を含有するTMR素子の、TMR比の熱処理温度依存性を説明するための特性図である。

【図9】金属間化合物として MnSb 、 PdMnSb 又は Co_2MnSi を含有するTMR素子の、TMR比の熱処理温度依存性を説明するための特性図である。

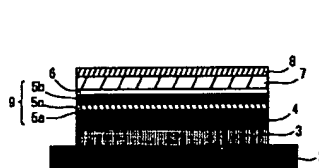
【符号の説明】

- 1 TMR素子
- 2 基板
- 3 下地層
- 4 反強磁性層
- 5 磁化固定層
- 6 トンネルバリア層
- 7 自由層
- 8 トップコート層
- 9 強磁性トンネル接合

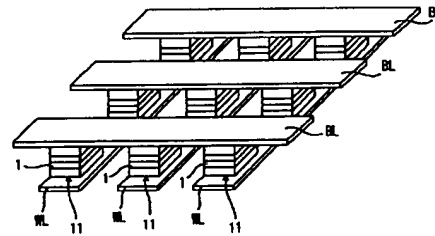
【図1】



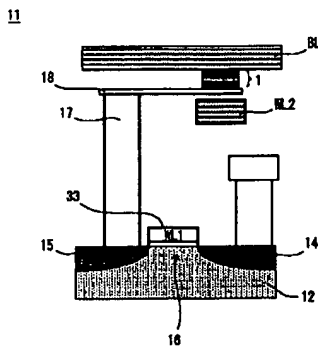
【図2】



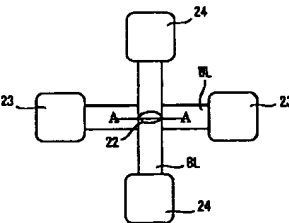
【図3】



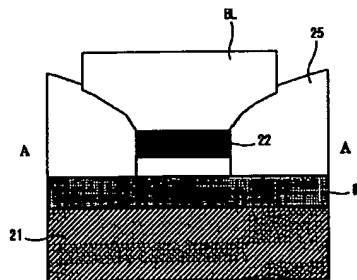
【図4】



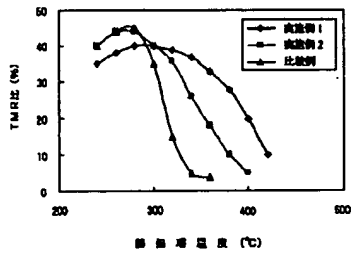
【図5】



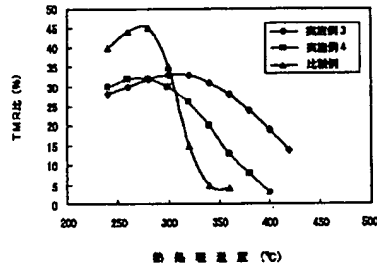
【図6】



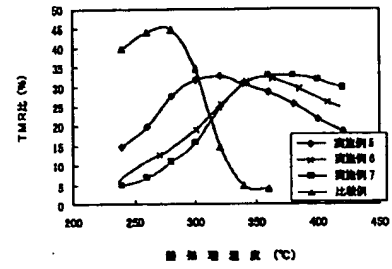
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

H01L 27/105

43/12

識別記号

F I

H01L 43/12

27/10

テマコード (参考)

4 4 7